

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2003年4月17日 (17.04.2003)

PCT

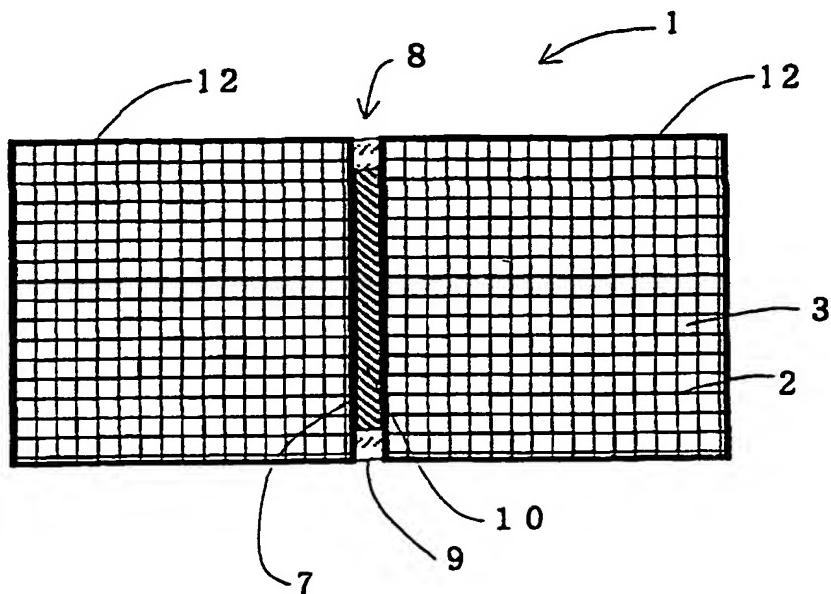
(10)国際公開番号
WO 03/031371 A1

- (51)国際特許分類⁷: C04B 37/00, B01J 35/04
- (21)国際出願番号: PCT/JP02/09998
- (22)国際出願日: 2002年9月27日 (27.09.2002)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2001-306097 2001年10月2日 (02.10.2001) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 藤田 純 (FUJITA, Jun) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区
- 須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 和田 幸久 (WADA, Yukihisa) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74)代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

/統葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE STRUCTURAL BODY

(54)発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A honeycomb structural body (1) and a method of manufacturing the structural body, the honeycomb structural body (1) comprising a plurality of honeycomb segments (12) partitioned by partition walls (2) and having a large number of through-holes (3) passed therethrough in axial direction formed integrally with each other, characterized in that spacers (10) are disposed between the honeycomb segments (12), the method of manufacturing the honeycomb structural body (1) comprising the steps of manufacturing the honeycomb segments (12) and, with the spacers (10) provided between the adhesive surfaces (7) of the honeycomb segments (12), sticking the plurality of honeycomb segments (12) to form integrally with each other, whereby the thickness of an adhesive layer between the honeycomb segments can be set to a specified thickness and uniformized to reduce the possibility of defective dimensional accuracy of the honeycomb structural body.

/統葉有]

WO 03/031371 A1



GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(57) 要約:

隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する複数のハニカムセグメント12が一体化されてなるハニカム構造体である。ハニカムセグメント12間にスペーサー10が配置されていることを特徴とするハニカム構造体1である。ハニカムセグメント12を製造する工程、及び複数のハニカムセグメント12を接着一体化する工程を備えるハニカム構造体1の製造方法である。ハニカムセグメント12を接着一体化する工程において、スペーサー10を接着面7に介在させることを特徴とするハニカム構造体1の製造方法である。ハニカムセグメント間の接着層の厚さを所望の厚さとし、かつ均一にすることにより、ハニカム構造体の寸法精度の不良が少ないハニカム構造体及びその製造方法である。

明細書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に用いられるハニカム構造体及びその製造方法に関し、特に寸法精度に優れ、接着部のクラックなどの不良の発生しにくいハニカム構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子、特にディーゼル微粒子の捕集フィルター等にハニカム構造体が用いられている。

この様な目的で使用されるハニカム構造体は、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱によってハニカム構造内の温度分布が不均一となり、構造体にクラックを生ずる等の問題があった。特にディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するフィルター（以下D P F という）として用いられる場合には、たまたまカーボン微粒子を燃焼させて除去し再生することが必要であり、この際に局所的な高温化が避けられないため、大きな熱応力が発生し易く、クラックが発生し易かった。

このため、ハニカム構造体を複数に分割したセグメントを接合材により接合する方法が提案された。例えば、米国特許第4 3 3 5 7 8 3号公報には、多数のハニカム体を不連続な接合材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。また、特公昭61-51240号公報には、セラミック材料よりなるハニカム構造のマトリックスセグメントを押し出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉱物組成がマトリックスセグメントと実質的に同じで、かつ熱膨脹率の差が800℃において0.1%以下となるセラミック接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱式が提案されている。また、1986年のSAE論文860008には、コーチェライトのハニカムセグメント

を同じくコーチェライトセメントで接合したセラミックハニカム構造体が開示されている。更に特開平8-28246号公報には、ハニカムセラミック部材を少なくとも三次元的に交錯する無機繊維、無機バインダー、有機バインダー及び無機粒子からなる弾性質シール材で接着したセラミックハニカム構造体が開示されている。

しかしながら、ハニカム構造体は、一般に金属製の缶体等で囲繞して使用されるが、ハニカム構造体を上述のように分割した場合、分割されたセグメントを一体化し金属製の缶体などに囲繞する必要がある。この際、上述のような従来の接着方法で一体化されたハニカム構造体は、接着層の厚さが不均一となるため、充分な寸法精度を得ることができず、寸法不良や接着部のクラックの原因ともなつていた。

発明の開示

本発明は、この様な事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ハニカムセグメント間の接着層の厚さを所望の厚さとし、かつ均一の厚さとすることにより、ハニカム構造体の接着層の厚さの寸法不良が少ないハニカム構造体及びその製造方法を提供することにある。

本発明は、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが一体化されてなるハニカム構造体であって、前記ハニカムセグメント間にスペーサーが配置されていることを特徴とするハニカム構造体を提供するものである。本発明において、スペーサーが、無機物又は有機物から選ばれた1種又は2種以上であることが好ましく、更にスペーサーの厚さが0.1～3.0mmであることが好ましい。

本発明は、また、隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカムセグメントを製造する工程、及び複数の前記ハニカムセグメントを接着一体化する工程を備えるハニカム構造体の製造方法であって、前記ハニカムセグメントを接着一体化する工程において、スペーサーを接着面に介在させることを特徴とするハニカム構造体の製造方法を提供するものである。本発明において、スペーサーが無機物又は有機物から選ばれた1種又は2種以上であることが好

ましく、更にスペーサーの厚さが、0.1～3.0mmであることが好ましい。また、ハニカムセグメントを接着一体化する工程が、ハニカムセグメントの接着面にスペーサーを形成する工程、ハニカムセグメントの接着面に接着剤を施与する工程、及びハニカムセグメントを接着する工程を含むことが好ましく、更に、スペーサーをハニカムセグメントの接着面に形成する工程が、接着面上に流動性のスペーサー形成剤を配置し、これを固化させることにより行われることが好ましい。更に、接着剤の主成分と、スペーサー形成剤の主成分が、同一であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1（a）及び（b）は、本発明に係るハニカム構造体の一形態を示す模式図であり、図1（a）は斜視図、図1（b）は平面模式図である。

図2は、本発明に係る構造体のほかの形態を示す模式的な断面図である。

図3は、本発明に係るハニカムセグメントの一形態を示す模式的な斜視図である。

図4（a）及び（b）は、本発明に係るハニカムセグメントにスペーサーを配置した模式図であり、図4（a）は側面図、図4（b）は正面図である。

図5（a）及び（b）は、本発明に係るハニカムセグメントにスペーサーを配置した別の模式図であり、図5（a）は側面図、図5（b）は正面図である。

図6は、実施例1～3において製造されたハニカムセグメントの側面図に接着層の厚さの測定点を示した説明図である。

図7は、本発明の製造方法の一例を示す図であり、ハニカムセグメントの接着面にスペーサーを形成した状態を示す模式的な斜視図である。

図8は、本発明の製造方法の一例を示す図であり、ハニカムセグメントの接着面に接着剤を施与した状態を示す模式的な斜視図である。

図9は、本発明の製造方法の一例を示す図であり、ハニカムセグメントを接着一体化した状態を示す模式的な斜視図である。

図10は、本発明の製造方法の一例を示す図であり、ハニカムセグメントの接着面に配置されたスペーサー形成剤を加熱している状態を示す模式的な斜視図で

ある。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面にしたがって、本発明のハニカム構造体及びその製造方法の内容を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、以下において断面とは、特に断りのない限り流通孔の長手方向に対する垂直の断面を意味する。

本発明のハニカム構造体1は、例えば図1(a)及び(b)に示すように、X軸方向に貫通する多数の流通孔3を有するハニカム構造からなる複数のハニカムセグメント12が一体化されてなるものである。

本発明の重要な特徴は、図2に示すようにハニカムセグメント間にスペーサー10が配置されていることである。この様にスペーサー10が配置されることにより、1つの接着面7の面上において、接着層8の厚さを所望の厚さとすることができる、かつ1つの接着面7における接着層8の厚さのはらつきも少なくなり、良好な寸法精度のハニカム構造体1とすることができる。この様なハニカム構造体1は、接着層の高温挙動が安定し、これを金属などの缶体で囲繞する際にハニカムセグメント間の寸法の違いによる応力集中が起きにくくなるため、接着部におけるハニカム構造体のクラックが発生しにくくなることも期待できる。

本発明において、スペーサー10は、接着層8の厚さを所定の厚さに保つことができる形状であれば特に形状に制限はなく、例えば断面が一定の厚さを有する板状体のほか、断面が例えば凹凸を有するなど一定の厚さを有していないなくても、例えば接着の際に凸部が所定の厚さとなるものなど、接着層の厚さを所定の厚さに保つことができるものであればよい。スペーサー10の厚さに特に制限はないが、厚すぎると接着層が厚くなりすぎ、ハニカム構造体の圧力損失が大きくなり、薄すぎると本発明の効果が得られにくくなり好ましくない。スペーサー10の厚さは、好ましくは0.1~3.0mm、更に好ましくは0.2~1.5mm、最も好ましくは0.3~0.8mmである。ここで、スペーサー10の厚さとは、スペーサー10に凹凸がある場合は、凸部の厚さ、すなわち2つのハニカムセグメントを一定距離に保つことのできる部分の厚さをいう。スペーサー10の平

面形状にも特に制限はなく、図3に示すような四角形状のほか、三角形、その他の多角形状、円形、橢円形状などあらゆる形状をとることができる。スペーサー10の大きさや数も特に制限はなく、接着面7の大きさに合わせて適宜選択することができる。スペーサー10の接着面7における設置位置にも特に制限はなく、好ましくはスペーサー10の大きさや数に合わせて、接着面全体に均等に適宜設置することができる。

スペーサー10の材質に特に制限はなく、例えばボール紙や、木材、プラスチック、ゴム等の有機物、ハニカム構造体やセラミック接着材と同材質のもや、その他のセラミックスを含めた無機物、金属などを用いることができる。また、スペーサーとして使用される材料は、ハニカム構造体が使用時に高温に晒されることを考慮すれば、有機物と金属は、高温で燃焼もしくは融解もしくは蒸発することによって、ハニカム構造体とセラミック接着材の欠陥や高温物性に影響しないものが好ましく、無機物はハニカム構造体とセラミック接着材の一方もしくは両方に近い材料組成や高温物性、例えば熱膨張率、熱伝導率などを持つものがハニカム構造体とセラミック接着材の欠陥や高温物性に影響しないので好ましく、更に好ましくはセラミック接着材と同材質のものが、接合後にセラミック接着材と同化するため好ましい。即ち、後述する接着材とスペーサーの材料としての性質が同様のものが好ましく、従って、接着材を構成する成分とスペーサーを構成する成分の50質量%以上が同一であることが好ましく、さらには70質量%以上、特に90質量%以上が同一であることが好ましく、実質的にすべて同一であることが最も好ましい。

本発明において、接着層8は、一般的にスペーサー10とともに接着材9を含み、この接着材9によりハニカムセグメント12同士が接着されている。接着材の種類に特に制限はなく、ハニカムセグメントの材質に合った公知の接着材を用いることができるが、例えばセラミックファイバー等の無機繊維、セラミック粉等の無機粉体及び有機・無機のバインダー等を混合した接着剤などから形成されたセラミック接着材等が好ましい。更に、Siソルなどのソル状物質を含む接着剤から形成されることも好ましい。また、複数の種類の接着材を用いてもよく、この場合に、接着層を複数の層とすることも好ましい。この様に接着層を複数の

層とする場合には、例えばハニカムセグメントと接する接着層の組成をハニカムセグメントの組成に近いものとし、傾斜的に接着層の組成を変化させることも好ましい。ここで、接着材とは、接着層を構成する物質を意味し、接着剤とは接着材を形成する材料を意味する。従って、一般には、接着剤が何らかの変化、例えば乾燥等による成分比の変化や化学変化、をして接着材となるが、接着剤と接着材が同一の場合もありうる。

本発明において、接着層8の厚さに特に制限はないが、接着層8の厚さが厚すぎるとハニカム構造体の排気ガス通過時の圧力損失が大きくなりすぎ、薄すぎると接着剤が本来の接着機能を有しなくなる場合があり好ましくない。接着層8の好ましい厚さの範囲は、0.1～3.0mm、更に好ましくは0.3～2.0mm、特に好ましくは0.5～1.5mmである。

本発明において、ハニカムセグメント12は強度、耐熱性等の観点から、主成分が、炭化珪素、窒化珪素、コーチェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiCとからなることが好ましい。ここで、主成分とは成分の80質量%以上を占め、主結晶相となるものを意味する。

また、本発明において、ハニカムセグメント12が金属SiとSiCからなる場合、 $Si / (Si + SiC)$ で規定されるSi含有量が5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることが更に好ましい。5質量%未満ではSi添加の効果が得られにくく、50質量%を超えるとSiCの特徴である耐熱性、高熱伝導性の効果が得られにくいからである。この場合に、接着材9も金属SiかSiCの一方もしくは両方からなるものを含むことが好ましい。

本発明において、ハニカムセグメント12のセル密度（単位断面積当たりの流通孔3の数）は、特に制限はないが、セル密度が小さすぎると、幾何学的表面積が不足し、大きすぎると圧力損失が大きくなりすぎるため好ましくない。セル密度は、0.9～310セル/cm²（6～2000セル/平方インチ）であることが好ましい。また、流通孔3の断面形状（セル形状）は、特に制限はなく、三角形、四角形及び六角形等の多角形状、円形、橢円形状、コルゲート形状などの

あらゆる形状をとることができると、製作上の観点から、三角形、四角形及び六角形のうちのいずれかであることが好ましい。また、隔壁2の厚さにも特に制限はないが、隔壁の厚さが薄すぎるとハニカムセグメントとしての強度が不足し、厚すぎると圧力損失が大きくなりすぎ好ましくない。隔壁2の厚さは50～2000μmの範囲であることが好ましい。

また、ハニカムセグメント12の形状に特に制限はなくあらゆる形状をとることができます。例えば図3に示すような四角柱状を基本形状として、これを図1(a)及び(b)に示すように接着一体化させ、ハニカム構造体1の最外周面を構成するハニカムセグメントの形状をハニカム構造体1の外周形状に合わせることが好ましい。また、各ハニカムセグメント12を扇形状の断面形状とすることもできる。

本発明のハニカム構造体1の断面形状に特に制限はなく、図1(a)及び(b)に示す円形のほか、橢円形、長円形等、図2に示す四角形のほか、三角形、五角形等の多角形、及び無定形状等あらゆる形状をとることができます。本発明のハニカム構造体を触媒担体として、内燃機関、ポイラ、化学反応機器、燃料電池用改質器等に用いる場合、ハニカム構造体が触媒能を有する金属を担持していることも好ましい。触媒能を有する代表的なものとしてはPt、Pd、Rh等が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種をハニカム構造体が担持していることが好ましい。

一方、本発明のハニカム構造体をDPFのような、排気ガス中に含まれる粒子状物質を捕集除去するためのフィルターとして用いる場合、ハニカム構造体の流通孔3の開口部が交互に目封止されていることが好ましい。流通孔3の開口部が交互に目封止されていることにより、ハニカム構造体の一端面より粒子状物質を含んだ排気ガスを通すと、排気ガスは当該一端面側の開口部が目封止されていない流通孔3よりハニカム構造体1の内部に流入し、濾過能を有する多孔質の隔壁2を通過し、他の端面側の開口部が目封止されていない流通孔3より排出される。この隔壁を通過する際に粒子状物質が隔壁に捕捉される。なお、捕捉された粒子状物質が隔壁上に堆積してくると、圧損が急激に上昇し、エンジンに負荷がかかり、燃費、ドライバビリティが低下するので、定期的にヒーター等の加熱手段

により、粒子状物質を燃焼除去し、フィルター機能を再生させるようとする。この燃焼再生時、燃焼を促進させるため、ハニカム構造体が上述のような触媒能を有する金属を担持していてもよい。

つぎに、本発明のハニカム構造体の製造方法について説明する。

本発明のハニカム構造体の製造方法において、まず、ハニカムセグメント12を製造する。ハニカムセグメント12の製造工程に特に制限はなく、一般的にハニカム構造を有するものを製造する方法を用いることができるが、例えば次のような工程で製造することができる。

原料として、例えば炭化珪素、窒化珪素、コーチェライト、アルミナ、ムライト、ジルコニア、磷酸ジルコニウム、アルミニウムチタネート、チタニア及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、ニッケル系金属又は金属SiとSiC等を用い、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース等のバインダー、界面活性剤及び水等を添加して、可塑性の坏土を作製する。

この坏土を、例えば押出成形し、隔壁2により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔3を有する形状のハニカム成形体を成形する。

これを、例えばマイクロ波及び熱風などで乾燥した後、焼成することにより、図3に示すようなハニカムセグメント12を製造することができる。ここで製造するハニカムセグメント12は、上述のハニカム構造体の発明の説明において述べた好ましい形状とすることができます。

本発明において、ハニカムセグメント12を製造した後、これらのハニカムセグメントを接着一体化する。

この工程は、図4(a)及び(b)に示すように2つの接着面7の少なくとも一方に接着剤を施与し及び/又はスペーサー10の少なくとも1つの面に接着剤を施与し、スペーサー10を2つの接着面の間に介在させた状態で2つの接着面7を接着する。この際、接着するハニカムセグメント12を押圧して接着することが簡便で良好な接着力を得ることができると好ましい。

この工程で用いる接着剤は、上述のハニカム構造体の発明において述べた接着層8に含まれる好ましい接着材9を形成する接着剤であることが好ましく、この

場合に、接着層を複数の層とするように2以上の中異なる組成の接着剤を2度以上に分けて施与することも好ましい。この様に接着層を複数の層とする場合には、例えばハニカムセグメントと接する接着層の組成がハニカムセグメントの組成に近いものとなるような接着剤を用い、傾斜的に接着層の組成が変化するような接着剤を用いることも好ましい。また、接着剤の種類によっては、更に乾燥及び／又は焼成することによりより強固な接着力を得ることができる。

ハニカムセグメントを接着一体化する別の好ましい方法は、例えば図7に示すように、ハニカムセグメント12の接着面7上に、スペーサー10を形成する工程と、図8に示すように接着面7に接着剤13を施与する工程と、図9に示すように、2以上のハニカムセグメント12を接着する工程を含む方法である。

スペーサー10を形成する工程は、接着面7上にスペーサーを固着する工程であり、例えば、スペーサー形成剤を、スペーサーを形成すべき所定の位置に所定量配置し、加熱や乾燥することによりスペーサーを接着面7上に固着することができる。スペーサー形成剤は流動性であることが好ましく、流動性のスペーサー形成剤を所定位置に配置した後、固化させて接着面上に固着することができる。スペーサー形成剤を所定位置に配置する方法としては、例えば、一定量だけ排出することができるポンプを用いて、接着面上の所定位置に所定量配置する方法が好ましい。配置されたスペーサー形成剤を接着面7上に固着してスペーサーを形成する方法としては、スペーサー形成材料を加熱や乾燥することにより固着する方法が好ましく、このためには、一般に用いられる種々の加熱装置、乾燥装置、加熱・乾燥装置を用いることができる。ここで、スペーサーが所定の厚さとなるように、スペーサー形成剤を加圧しながら加熱及び／又は乾燥することが好ましい。

スペーサーを接着面上で固化させて、接着面上に固着する方法の一例として図10にホットプレート16を用いた例を示した。図10において、所定厚み、例えば0.5mm厚みの板15をホットプレート16上に配設し、スペーサー形成剤17が配置された接着面の、スペーサー形成剤が配置された部分以外の部分をその板15上に接触させることにより、スペーサー形成剤17が0.5mmの厚みのスペーサーとなるようにホットプレートにより加圧しながら加熱する。この

場合、ハニカムセグメントの自重、又は上下を逆にした場合にはホットプレートの自重により加圧してもよく、また、加圧装置を用いて加圧してもよい。このような方法により、所定厚みのスペーサーをばらつきなく形成することができる。

スペーサー形成剤としては、セラミックスを含むスラリーが好ましく、更にハニカムセグメントの構成成分と共通の成分を含むことが好ましい。例えば、ハニカムセグメントの構成成分と共通のセラミックス粉に、セラミックファイバー等の無機纖維、有機・無機のバインダー及び水などの分散媒を添加ししたものなどが好ましく、更にSiソルなどのソル状物質を含むことも好ましい。

スペーサー形成剤は、接着層を挟んで対向することとなる2つの接着面の何れかに配置すればよいが、両方に配置してもよい。スペーサー形成剤の量、配置位置、配置数に特に制限はなく、上述のような方法で所望の厚さとなる程度の量を接着層の厚みが均一となるように適宜バランスよく配置することができる。なお、場合により、スペーサー形成剤を配置する前に、接着面に下地剤をスプレーなどで塗布してもよい。下地剤を塗布することにより、スペーサーを接着面との接着強度を向上させることができる。但し、下地剤は、ハニカムセグメント同士を接着するものではない。

接着剤を接着面に施与する工程は、上述と同様、接着面の何れか一方又は両方に接着剤を施与することにより行われる。この場合に、スペーサーが形成された接着面に施与しても、スペーサーが形成されていない接着面に施与しても、両方に施与してもよい。接着剤は、スペーサー形成剤と同様にセラミックスを含むスラリーが好ましく、例えば、ハニカムセグメントの構成成分と共通のセラミックス粉に、セラミックファイバー等の無機纖維、有機・無機のバインダー及び水などの分散媒を添加ししたものなどが好ましく、更にSiソルなどのソル状物質を含むことも好ましい。また、接着剤の主成分とスペーサー形成剤の主成分とが同一であること、すなわち、接着剤の構成成分とスペーサー形成剤の構成成分の50質量%以上が同一の成分であることが好ましい。但し、粒子径等の形状が異なっていてもよい。更に70質量%以上、特に90質量%以上が同一の成分であることが、接着性を高め、欠陥を作りにくくする観点から好ましい。更に、形成される接着材及びスペーサーの構成成分が実質的に同一となるような接着剤とスペ

ーサー形成剤であることが好ましい。

このようにスペーサーが形成され、接着剤が施与された2以上のハニカムセグメントを上述と同様に、好ましくは押圧しながら接着し、好ましくは乾燥及び／又は加熱することにより、2以上のハニカムセグメントを接着一体化することができ、ハニカム構造体を製造することができる。この際の押圧力に得に制限はないが、0.3～3 kgf/cm²程度の圧力で押圧することが好ましく、更に0.5～2 kgf/cm²程度の圧力で押圧することが好ましい。

このような方法で、ハニカム構造体を製造することにより、スペーサーの位置ずれを抑制することができる。また、スペーサー及び接着材をセラミックスとし、主成分を同一とした場合に、予めスペーサーを作成しておく必要がなく、上記工程を一連の工程として自動化が可能であり、量産に好適に対応できるという利点も有する。

また、本発明により製造されたハニカム構造体1をフィルター、特にDPF等に用いる場合には、流通孔3の開口部を封止材により交互に目封止することが好ましく、更に端面を交互に千鳥模様状になるように目封止することが好ましい。封止材による目封止は、目封止をしない流通孔をマスキングし、原料をスラリー状として、ハニカムセグメントの開口端面に施与し、乾燥後焼成することにより行うことができる。この場合は、上述のハニカムセグメントの製造工程の間、すなわちハニカムセグメントの成形後、焼成前に目封止すると焼成工程が1回で済むため好ましいが、焼成後に目封止してもよく、成形後であればどの時点で行ってもよい。用いる目封止材の材料は、前述のハニカムセグメントの好ましい原料として挙げた群の中から好適に選ぶことができるが、ハニカムセグメントに用いる原料と同じ原料を用いることが好ましい。

また、本発明において、ハニカム構造体に触媒を担持させてもよい。この方法は、当業者が通常行う方法でよく、例えば触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥、焼成することにより触媒を担持させることができる。この工程もハニカムセグメントの成形後であればどの時点で行ってもよい。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

(実施例及び比較例)

つぎに、実施例に基づき、本発明を更に詳しく説明する。

(ハニカムセグメントの製造)

原料として、炭化珪素粉末と珪素粉末を使用し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製した。この坏土を押出成形し、マイクロ波及び熱風で乾燥した。つぎに、これを大気雰囲気中で加熱脱脂し焼成して、寸法が 5.8 mm × 5.8 mm × 15.0 mm (高さ) の図 3 に示すような四角柱状ハニカムセグメントを得た。

(実施例 1)

上記製造工程で得られた、ハニカムセグメントを 2 つ、スペーサーとして寸法が 5.0 mm × 1.0 mm × 0.8 mm (厚さ) のボール紙を 2 枚、及び S i C 4.0 質量%、シリカゾル 2.0 質量%、無機助剤 1 質量%、セラミックファイバー 3.0 質量%、水 9 質量% で構成されるセラミックス製接着剤を用意し、図 4 (a) 及び (b) に示すように、ハニカムセグメントの側面、すなわち接着面にセラミック製接着剤を施与し、ボール紙を該側面の上下 2箇所に配置し、押圧接着して乾燥することにより、2つのハニカムセグメントが一体化されたハニカム構造体を得た。

(比較例 1)

スペーサーであるボール紙を用いなかったことを除いて、実施例 1 と同様の操作を行い、ハニカム構造体を得た。

(接着層の厚さの測定)

実施例 1 及び比較例 1 で得られた各々のハニカム構造体について、図 6 の接着面 7において、丸で囲った 1 ~ 10 の数字で示した 10 箇所の測定点 11 における接着層の厚さを測定した。測定結果を表 1 に示す。

(表1)

測定点	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	平均	標準偏差
実施例1(スペーサーあり)	0.79	0.78	0.78	0.81	0.79	0.81	0.81	0.80	0.80	0.78	0.80	0.013
比較例1(スペーサーなし)	0.55	0.97	1.01	0.66	0.67	0.84	0.89	0.67	0.75	0.61	0.76	0.157

(単位:mm)

実施例1で得られたハニカム構造体は、スペーサーであるボール紙を介在させることにより、接着層の厚さを、ほぼボール紙の厚さ、すなわち所望の厚さとすることことができた。また、測定点間のばらつきも非常に少なく接着層の厚さを一定に保つことができた。

(実施例2)

上記製造工程で得られた、ハニカムセグメントを2つ、スペーサーとして寸法が $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ (厚さ) でSiC43質量%、シリカゾル23質量%、無機助剤2質量%、セラミックファイバー32質量%、で構成される無機材料を4辺、及び接着剤としてSiC40質量%、シリカゾル20質量%、無機助剤1質量%、セラミックファイバー30質量%、水9質量%で構成されるセラミックス製接着剤を用意し、図5(a)及び(b)に示すように、ハニカムセグメントの側面、すなわち接着面にセラミック製接着剤を施与し、無機材料を該側面の上下4箇所に配置し、押圧接着して乾燥させることにより、2つのハニカムセグメントが一体化されたハニカム構造体を得た。

(比較例2)

スペーサーである無機材料を用いなかったことを除いて、実施例2と同様の操作を行い、ハニカム構造体を得た。

(接着層の厚さの測定)

実施例2及び比較例2で得られた各々のハニカム構造体について、図6の接着面7において、丸で囲った1~10の数字で示した10箇所の測定点11における接着層の厚さを測定した。測定結果を表2に示す。

(表2)

測定点	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	平均	標準偏差
実施例2(スペーサーあり)	0.79	0.78	0.81	0.78	0.81	0.79	0.80	0.81	0.80	0.81	0.80	0.012
比較例2(スペーサーなし)	0.60	0.89	0.70	0.75	0.61	0.55	0.97	1.01	0.66	0.78	0.75	0.160

(単位:mm)

実施例 2 で得られたハニカム構造体は、スペーサーである無機材料を介在させることにより、接着層の厚さを、ほぼ無機材料の厚さ、すなわち所望の厚さとすることができた。また、測定点間のばらつきも非常に少なく接着層の厚さを一定に保つことができた。

(実施例 3)

上記ハニカムセグメントの製造で得られたハニカムセグメント 20 個を用意し、実施例 2 で用いた接着剤をスペーサー形成剤として、定量供給ポンプを用いて、接着面の 4 隅近傍の 4 箇所に配置した後、図 10 に示すように、厚さ 0.5 mm の鉄板を配設したホットプレート上に置き、約 160 °C で約 6 秒間加熱して固化させて、図 7 に示すように、ハニカムセグメントの接着面上に固着された 4 個のスペーサーを形成した。このスペーサーの厚みを測定したところ、0.5 ± 0.1 mm の範囲に収まった。

つぎに、スペーサーが形成されたハニカムセグメントの面に、スペーサー形成剤と同一のものを接着剤として、図 8 に示すように所定量施与した後、4 列 × 4 列の合計 16 個のハニカムセグメントを一体化するよう接着面同士を接着し、1.0 kgf/cm² の加圧力で押圧した。つぎに、接着面からはみ出した接着剤を除去し、乾燥してハニカム構造体を得た。

(比較例 3)

スペーサーである無機材料を用いなかったことを除いて、実施例 3 と同様の操作を行い、ハニカム構造体を得た。

(接着層の厚さの測定)

実施例 3 及び比較例 3 で得られた各々のハニカム構造体について、図 6 の接着面 7 において、丸で囲った 1 ~ 10 の数字で示した 10 箇所の測定点 11 における接着層の厚さを測定した。測定結果を表 3 に示す。実施例 3 で得られたハニカム構造体は、スペーサーである無機材料を介在させることにより、測定点間のばらつきも少なく接着層の厚さを所定の厚さに一定に保つことができた。

(表3)

測定点	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	平均	標準偏差
実施例3(スペーサーあり)	1.01	0.96	0.97	1.00	1.00	0.97	0.97	0.99	0.97	1.01	0.99	0.019
比較例3(スペーサーなし)	0.87	0.62	0.65	1.05	0.85	0.70	0.76	0.94	0.80	1.01	0.83	0.147

(単位: mm)

産業上の利用可能性

本発明のハニカム構造体は、ハニカムセグメント間にスペーサーが配置されているため、ハニカムセグメント間の接着層の厚さを所望の厚さとし、かつ均一にすることことができ、これにより寸法精度の不良が少ないハニカム構造体を得ることができた。また、本発明の製造方法により、上記のような効果を有するハニカム構造体を容易に作ることができた。本発明のハニカム構造体は、内燃機関、ボイラー、化学反応機器及び燃料電池用改質器等の触媒作用を利用する触媒用担体又は排ガス中の微粒子捕集フィルター等に好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有する複数のハニカムセグメントが一体化されてなるハニカム構造体であつて、前記ハニカムセグメント間にスペーサーが配置されていることを特徴とするハニカム構造体。
2. 前記スペーサーが、無機物又は有機物から選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。
3. 前記スペーサーの厚さが0.1～3.0mmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。
4. 隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通孔を有するハニカムセグメントを製造する工程、及び複数の前記ハニカムセグメントを接着一体化する工程を備えるハニカム構造体の製造方法であつて、前記ハニカムセグメントを接着一体化する工程において、スペーサーを接着面に介在させることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
5. 前記スペーサーが、無機物又は有機物から選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする請求項4に記載のハニカム構造体の製造方法。
6. 前記スペーサーの厚さが、0.1～3.0mmであることを特徴とする請求項4又は5に記載のハニカム構造体の製造方法。
7. 前記ハニカムセグメントを接着一体化する工程が、ハニカムセグメントの接着面にスペーサーを形成する工程、ハニカムセグメントの接着面に接着剤を施与する工程、及びハニカムセグメントを接着する工程を含むことを特徴とする請求項4～6の何れか1項に記載のハニカム構造体の製造方法。
8. 前記スペーサーをハニカムセグメントの接着面に形成する工程が、前記接着面上に流動性のスペーサー形成剤を配置し、これを固化させることにより行われることを特徴とする請求項7に記載のハニカム構造体の製造方法。
9. 前記接着剤の主成分と、前記スペーサー形成剤の主成分が、同一であることを特徴とする請求項8に記載のハニカム構造体の製造方法。

1/5

図1(a)

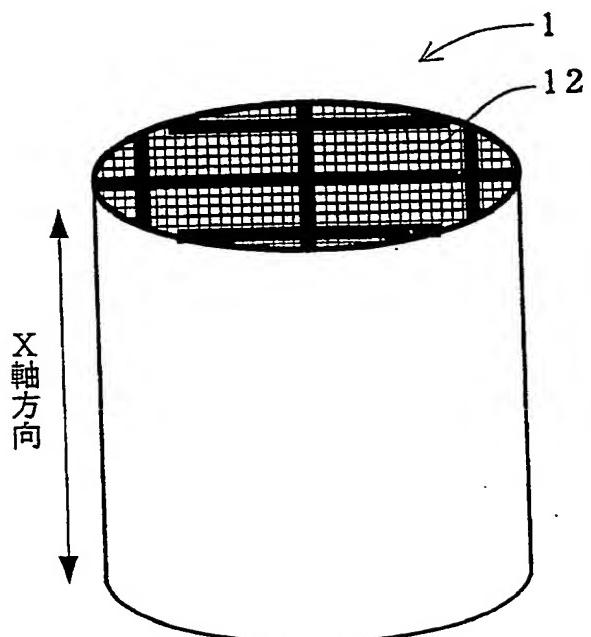


図1(b)

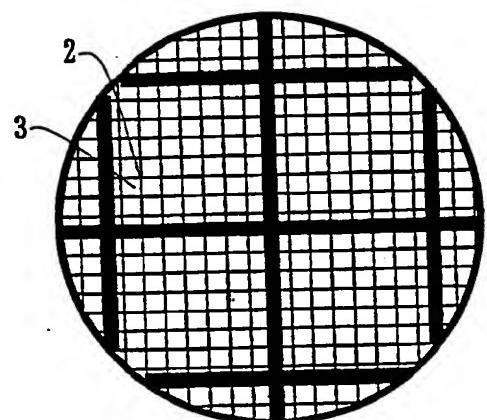
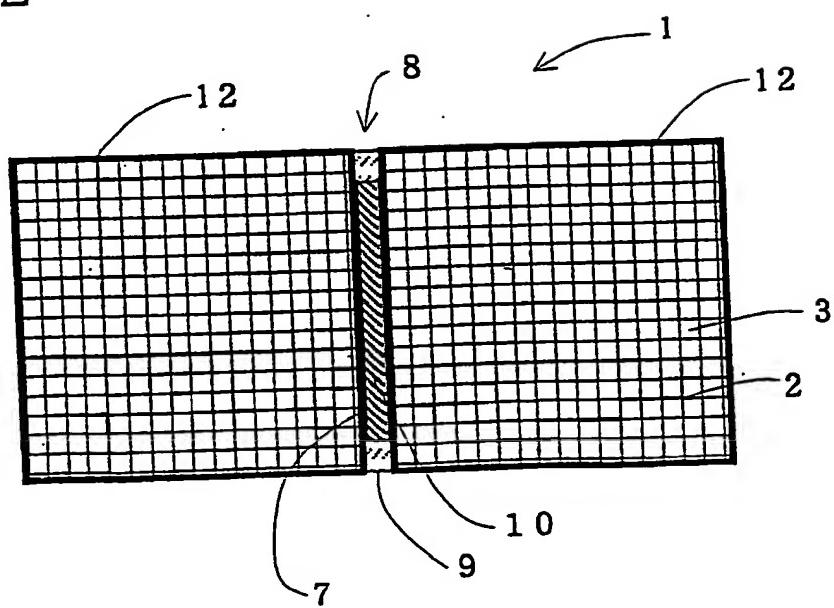


図2



2/5

図3

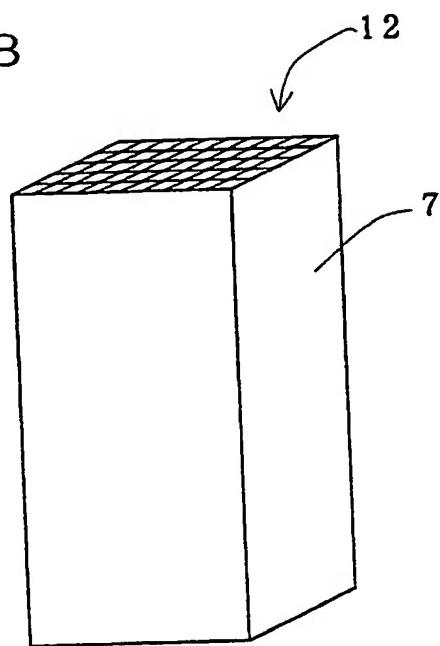


図4(a)

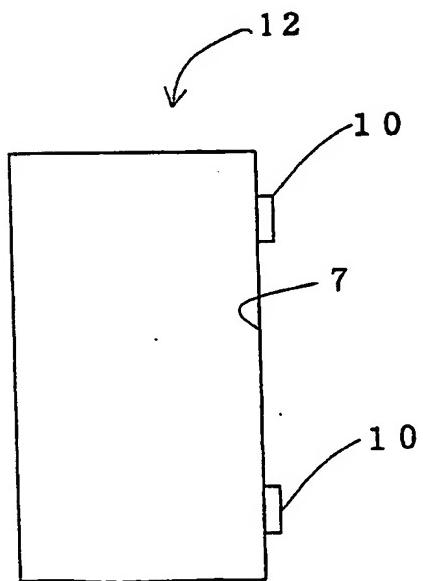
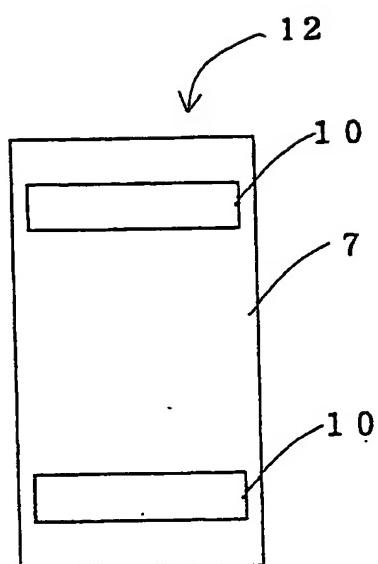


図4(b)



3/5

図5(a)

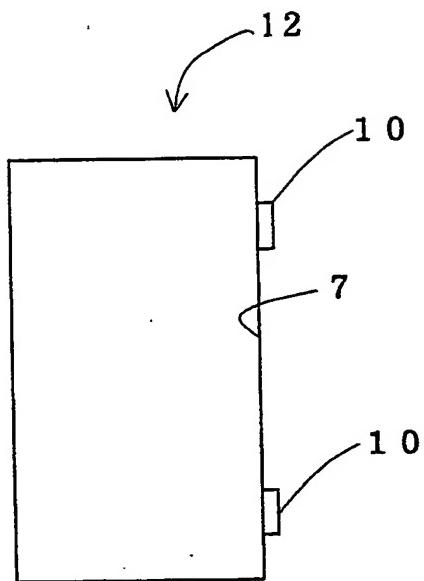


図5(b)

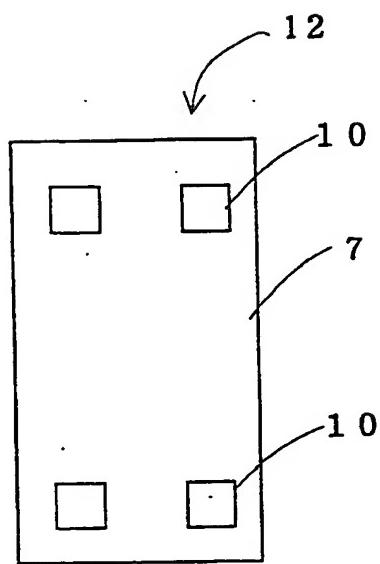
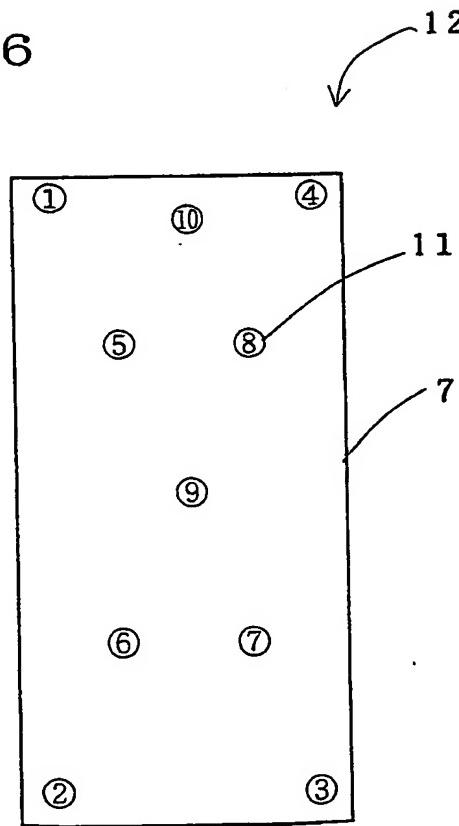


図6



4/5

図7

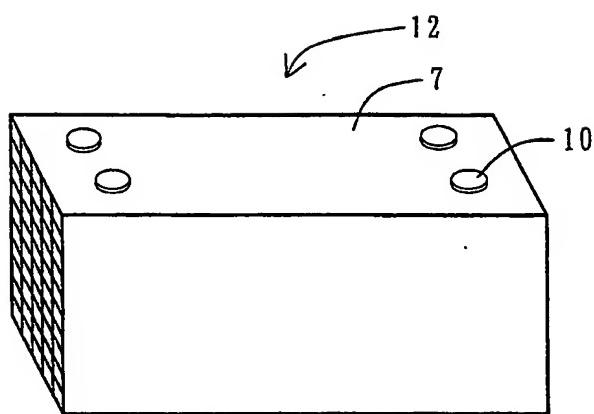
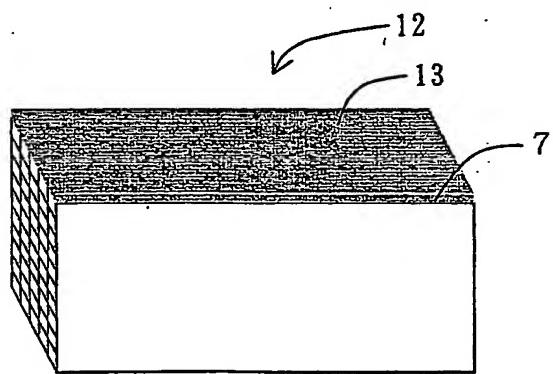


図8



5/5

図9

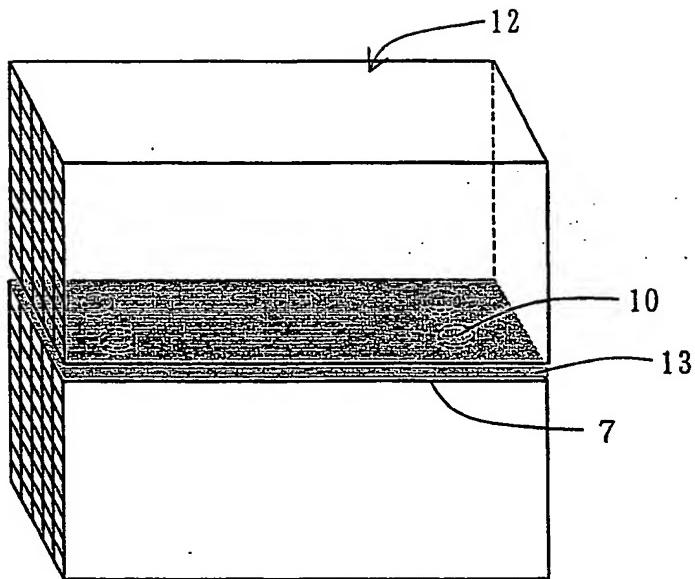
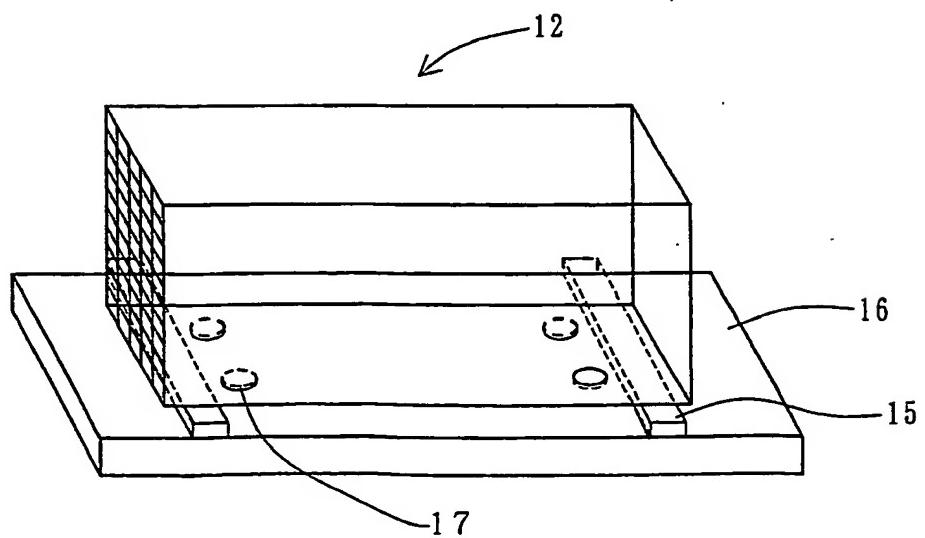


図10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C04B37/00, B01J35/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B37/00, B01J35/04, B01D39/20, F01N3/28, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 61-026572 A (Nippon Soken, Inc.), 05 February, 1986 (05.02.86), Page 6, lower right column to page 9, lower right column; drawings (Family: none)	1-7 8-9
Y A	JP 2000-007455 A (Ibiden Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Par. Nos. [0020] to [0023], [0076] (Family: none)	1-7 8-9
Y A	JP 1-093473 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 April, 1989 (12.04.89), Claims; page 2, upper right column (Family: none)	1-7 8-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2002 (17.10.02)Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09998

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 4-130069 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 May, 1992 (01.05.92), Claims (Family: none)	1-7 8-9
Y A	JP 4-367574 A (Sumitomo Cement Co., Ltd.), 18 December, 1992 (18.12.92), Claims; Par. No. [0042] (Family: none)	1-7 8-9
A	EP 1101910 A2 (NGK Insulators, Ltd.), 23 May, 2001 (23.05.01), Full text; drawings & JP 2001-138416 A Full text; drawings	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1. 7 C04B37/00, B01J35/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1. 7 C04B37/00, B01J35/04, B01D39/20
F01N3/28, F01N3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 61-026572 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1986.02.05 第6頁右下欄～第9頁右下欄及び図面 (ファミリーなし)	1-7 8-9
Y A	JP 2000-007455 A (イビデン株式会社) 2000.01.11 【0020】～【0023】 【0076】 (ファミリーなし)	1-7 8-9
Y A	JP 1-093473 A (住友化学工業株式会社) 1989.04.12 特許請求の範囲、第2頁右上欄 (ファミリーなし)	1-7 8-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
17.10.02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）
近野光知

4T 9260



電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 4-130069 A (松下電器産業株式会社) 1992. 05. 01 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7 8-9
Y A	JP 4-367574 A (住友セメント株式会社) 1992. 12. 18 特許請求の範囲、【0042】 (ファミリーなし)	1-7 8-9
A	EP 1101910 A2 (NGK INSULATORS, LTD.) 2001. 0 5. 23, 全文及び図面 & JP 2001-138416 A 全文及び図面	1-9